

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-93589  
(P2001-93589A)

(43) 公開日 平成13年4月6日 (2001.4.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		C 0 9 B 5/62	5 H 0 3 2
// C 0 9 B 5/62		H 0 1 L 31/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平11-266495

(22) 出願日 平成11年9月21日 (1999.9.21)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 今井 彰

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72) 発明者 廣瀬 英一

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法

(57) 【要約】

【課題】 太陽光を効率的に利用可能で、光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、安価にかつ容易に製造し得る光半導体電極を提供する。

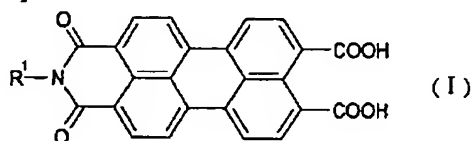
【解決手段】 本発明の光半導体電極は、半導体の表面に溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体を吸着させた後、該溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体を少なくとも1種の1級アミンと反応させて得られ、半導体の表面に、該溶媒難溶性色素による光電変換層を有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体の表面に溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体を吸着させた後、該溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体を少なくとも 1 種の 1 級アミンと反応させて得られ、半導体の表面に、該溶媒難溶性色素による光電変換層を有することを特徴とする光半導体電極。

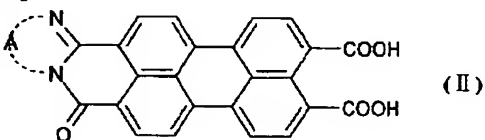
【請求項 2】 溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体が、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸モノ無水物、並びに、下記一般式 (I) 及び下記一般式 (II) で表されるペリレン誘導体から選択される少なくとも 1 種であり、溶媒難溶性色素が、下記一般式 (III)、下記一般式 (IVa)、下記一般式 (IVb) 及び下記一般式 (V) で表されるペリレン系色素から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の光半導体電極。

## 【化 1】



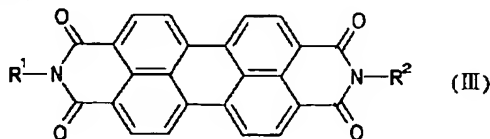
前記一般式 (I) において、R¹は、脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表し、置換基で置換されていてもよい。

## 【化 2】



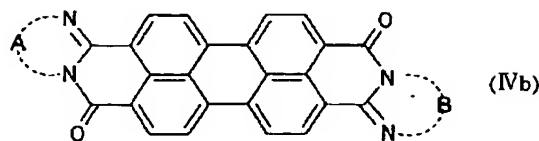
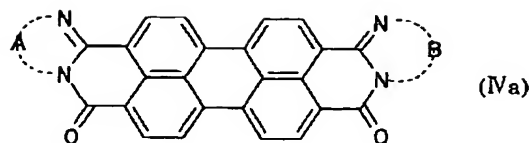
前記一般式 (II) において、Aは、2 価の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、2 価の複素環基を表し、置換基で置換されていてもよい。

## 【化 3】



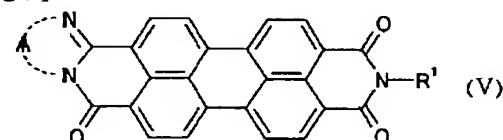
前記一般式 (III) において、R¹及び R²は、脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表し、置換基で置換されていてもよく、また、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

## 【化 4】



前記一般式 (IVa) 及び前記一般式 (IVb) において、A 及び B は、2 価の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、2 価の複素環基を表し、置換基で置換されていてもよく、また、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

## 【化 5】



前記一般式 (V) において、A は、2 価の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、2 価の複素環基を表し、置換基で置換されていてもよい。R¹は、脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表し、置換基で置換されていてもよい。

【請求項 3】 半導体が、酸化チタン、酸化スズ、酸化タンゲステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、酸化ニッケル、酸化コバルト及びチタン酸ストロンチウムから選択される少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 に記載の光半導体電極。

【請求項 4】 電解質に接触させた一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、該一対の電極の少なくとも一方が、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換装置。

【請求項 5】 互いに通電可能に接続された一対の電極を電解質に接触させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる光電変換方法であって、光が照射される電極が、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体の表面に溶媒難溶性色素を吸着させてなる光半導体電極、並びに、それを用いた光電変換装置及び光電変換方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、石油、石炭等の化石燃料に代わる

エネルギー資源として太陽光の利用が注目されている。光エネルギーを直接、電気エネルギーに変換する装置としては、シリコンやガリウムヒ素などの無機半導体上にpn接合を形成した乾式太陽電池がよく知られており、遠隔地用あるいは携帯用電子機器の電源などとして実用化されている。しかし、これらの太陽電池は、高い変換効率を得られる一方、製造に要するエネルギー及びコストがきわめて高いため、エネルギー資源として用いることが難しいという問題がある。

【0003】一方、光エネルギーを電気エネルギーに変換する別の方法として、半導体と電解質溶液との界面で起きる光電気化学反応を利用した湿式太陽電池が知られている。ここで用いられる酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等の半導体は、前述のシリコン、ガリウムヒ素などと比較して、はるかに低いエネルギー、コストで製造が可能であり、将来のエネルギー変換材料として期待されている。ところが、酸化チタンのような安定な半導体は、バンドギャップが3 eV以上と広いため、太陽光の約4%の紫外光しか利用できず、このままでは高い変換効率は望めない。

【0004】そこで、これら半導体の表面に、増感色素として、シアニン色素やキサンテン系色素などの有機色素、(2, 2'-ビピリジル)ルテニウム錯体などの有機錯体を吸着させて分光増感させることが試みられている(H. Tsubomura, et. al., Nature., 264, 349 (1976)、Brian O'Regan, Michael Gratzel, Nature, 353, 736 (1991)、特開平1-220380号公報等)。しかしながら、従来においては、前記半導体の表面に吸着し得る色素が、水乃至有機溶剤等の溶媒に可溶性色素(溶媒可溶性色素)に限定されてしまうという問題があった。

【0005】一方、フタロシアニンなどの色素を半導体表面に真空蒸着することにより増感色素の薄膜を形成する方法も知られている(Calvin D. Jaeger, Fu-Ren Fan, Allen J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 2592.)が、この場合も適用できる色素の種類が限定されることに加え、真空蒸着のための特別な設備を必要とするという問題があった。したがって、高効率、高耐久性であり、安価に製造し得る光半導体電極、並びに、それを用いた光電変換装置及び光電変換方法は、未だ提供されていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、太陽光を効率的に利用可能で、光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、安価にかつ容易に製造し得る光半導体電極、並びに、該光半導体電極を用い、光電変換効率に優れる光電変換装置及び光電変換方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため

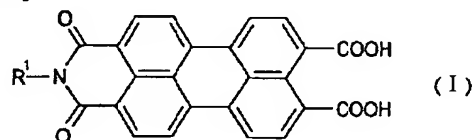
の手段は以下の通りである。即ち、

<1> 半導体の表面に溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体を吸着させた後、該溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体を少なくとも1種の1級アミンと反応させて得られ、半導体の表面に、該溶媒難溶性色素による光電変換層を有することを特徴とする光半導体電極である。

<2> 溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体が、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸モノ無水物、並びに、下記一般式(I)及び下記一般式(II)で表されるペリレン誘導体から選択される少なくとも1種であり、溶媒難溶性色素が、下記一般式(III)、下記一般式(IVa)、下記一般式(IVb)及び下記一般式(V)で表されるペリレン系色素から選択される少なくとも1種である前記<1>に記載の光半導体電極である。

【0008】

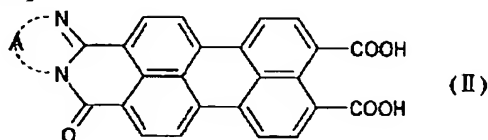
【化6】



【0009】前記一般式(I)において、R¹は、脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表し、置換基で置換されていてもよい。

【0010】

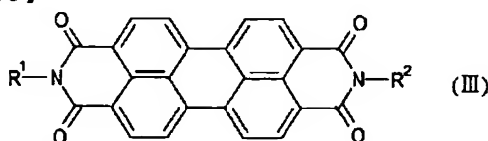
【化7】



【0011】前記一般式(II)において、Aは、2価の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、2価の複素環基を表し、置換基で置換されていてもよい。

【0012】

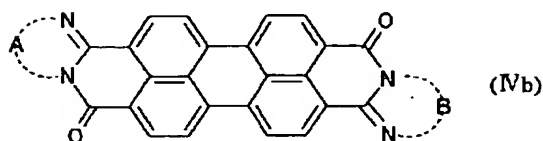
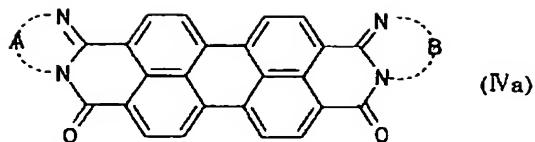
【化8】



【0013】前記一般式(III)において、R¹及びR²は、脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表し、置換基で置換されていてもよく、また、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

【0014】

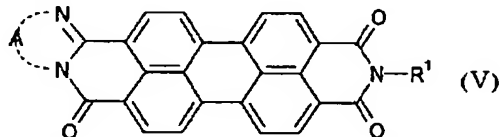
【化9】



【0015】前記一般式(IVa)及び前記一般式(IVb)において、A及びBは、2価の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、2価の複素環基を表し、置換基で置換されていてもよく、また、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

【0016】

【化10】



【0017】前記一般式(V)において、Aは、2価の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、2価の複素環基を表し、置換基で置換されていてもよい。R<sup>1</sup>は、脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表し、置換基で置換されていてもよい。

<3> 半導体が、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、酸化ニッケル、酸化コバルト及びチタン酸ストロンチウムから選択される少なくとも1種である前記<1>又は<2>に記載の光半導体電極である。

<4> 電解質に接触させた一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、該一対の電極の少なくとも一方が、前記<1>から<3>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換装置である。

<5> 互に通電可能に接続された一対の電極を電解質に接触させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる光電変換方

法であって、光が照射される電極が、前記<1>から<3>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】(光半導体電極) 本発明の光半導体電極は、半導体の表面に、溶媒難溶性色素による光電変換層を有する。本発明の光半導体電極は、半導体の表面に溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体を吸着させた後、該溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体を少なくとも1種の1級アミンと反応させて得られる。

【0019】—半導体—

前記半導体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、チタン酸ストロンチウム、などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明においては、これらの中でも、光電変換特性、化学的安定性、製造容易性等の理由から、酸化チタンが特に好ましい。

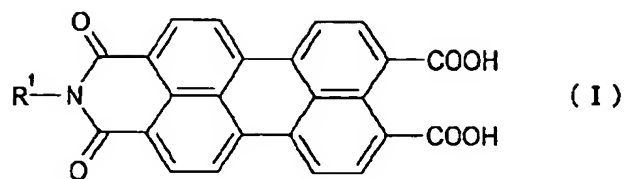
【0020】前記半導体の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、前記半導体の構造としては、該半導体のみからなる構造であってもよいし、ITOガラス、ネサガラス等の透明電極、白金、銅、黒鉛等の板材、又はメッシュ電極等の導電性基材の上に、該半導体の薄膜層を形成した構造であってもよい。

【0021】—溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体—  
前記溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体は、前記溶媒難溶性色素の前駆体であって、水、アルコール等の水性溶剤乃至油性溶剤に容易に溶解する化合物であり、例えば、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸モノ無水物、前記一般式(I)及び前記一般式(II)のいずれかで表されるペリレン誘導体、などが特に好適に挙げられる。

【0022】前記一般式(I)で表されるペリレン誘導体の具体例としては、下記化合物(1-1~1-10)が好適に挙げられる。

【0023】

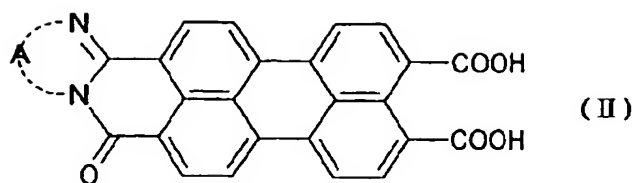
【化11】



化合物No.	R <sup>1</sup>	化合物No.	R <sup>1</sup>
I - 1	-CH <sub>3</sub>	I - 8	
I - 2	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		
I - 3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH		
I - 4		I - 9	
I - 5		I - 10	
I - 6			
I - 7			

【0024】前記一般式 (II) で表されるペリレン誘導体の具体例としては、下記化合物 (II-11~II-15) が好適に挙げられる。

【0025】  
【化12】



化合物No.	A
II-11	
II-12	
II-13	
II-14	
II-15	

【0026】—溶媒可溶性前駆体の吸着—  
前記半導体の表面への前記溶媒可溶性前駆体の吸着は、例えば、該溶媒可溶性前駆体を溶媒に溶解して溶液を調製し、該溶液中に前記半導体を浸漬させることにより行うことができる。

【0027】前記溶媒としては、例えば、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、メチルセロソルブ等のアルコール系溶媒、水、などが挙げられる。なお、前記溶液を調製する際、該溶媒のpHを制御することにより、前記溶媒可溶性前駆体の溶解性や前記半導体の表面への吸着性を適度に維持する目的で、各種塩基性物質や酸性物質などを適宜前記溶媒中に添加してもよい。

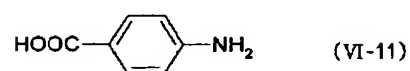
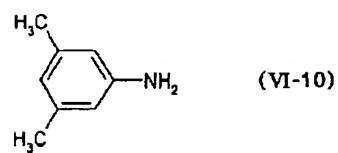
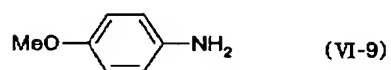
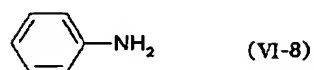
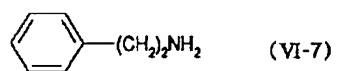
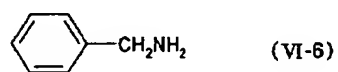
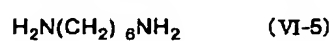
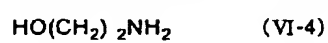
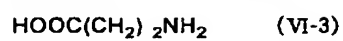
【0028】前記浸漬は、室温条件下で行ってもよく、吸着を促進するため必要に応じて溶媒の沸点以下の温度に加熱した条件下で行ってもよい。前記浸漬後、前記半導体は、前記溶媒可溶性前駆体として前記ペリレン誘導体を用いた場合は、塩酸、酢酸等を含有する酸性溶液中に浸漬され、水等の溶媒にて洗浄された後、加熱乾燥さ

れる。その結果、前記半導体の表面に、前記溶媒可溶性前駆体が吸着され、該溶媒可溶性前駆体による薄膜が形成される。

【0029】—1級アミンとの反応—  
前記半導体の表面に吸着された前記溶媒可溶性前駆体の1級アミンとの反応は、該半導体を少なくとも1種の1級アミン中、あるいは少なくとも1種の1級アミンを含有する溶液中に浸漬し、反応（例えば加熱）させることにより行うことができる。前記1級アミンには、1級モノアミンの外、1級ジアミンも含まれ、前記溶媒可溶性前駆体と反応して、目的の溶媒難溶性色素を生成することができるものであればよく、具体的には下記化合物（VI-1～VI-28）が好適に挙げられる。

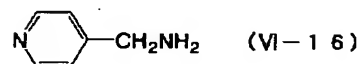
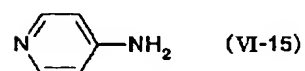
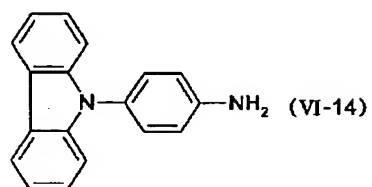
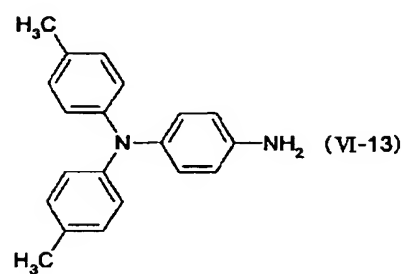
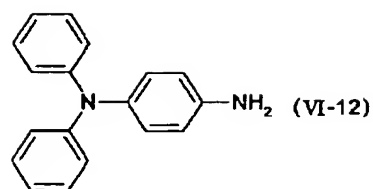
【0030】

【化13】



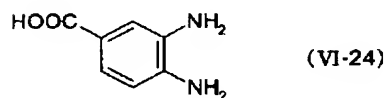
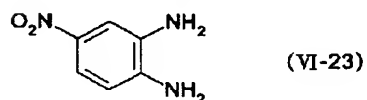
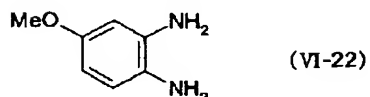
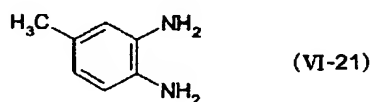
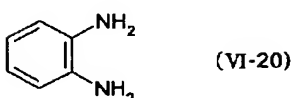
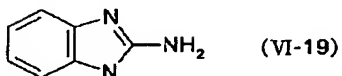
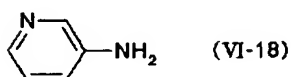
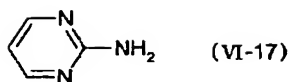
【0031】

【化14】



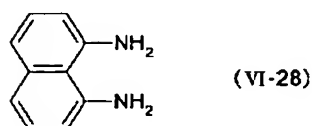
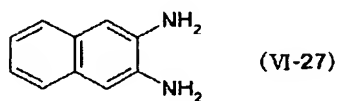
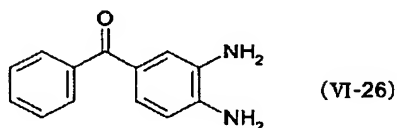
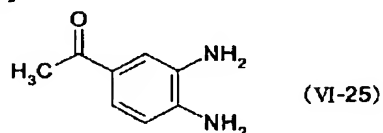
【0032】

【化15】



【0033】

【化16】



【0034】前記浸漬及び前記反応の条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記反応の結果、前記溶媒可溶性前駆体は前記溶媒難溶性色素に変化し、前記半導体の表面に、前記溶媒難溶性色素による光電変換層が形成される。

【0035】－溶媒難溶性色素－

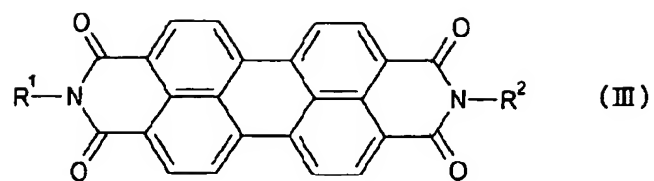
前記溶媒難溶性色素は、水等の水性溶剤乃至有機溶剤に溶解しないか、溶解し難い色素であり、あるいは少なくとも半導体表面に吸着した後に殆ど再溶解しない色素であり、例えば、下記一般式(III)、下記一般式(IVa)、下記一般式(IVb)及び下記一般式(V)のいずれかで表されるペリレン系色素が好適に挙げられる。





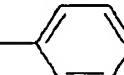
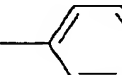
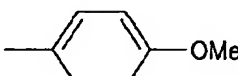
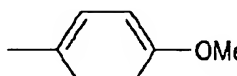
【0036】前記一般式(III)で表されるペリレン系色素の具体例としては、下記化合物(III-1～III-19)が好適に挙げられる。

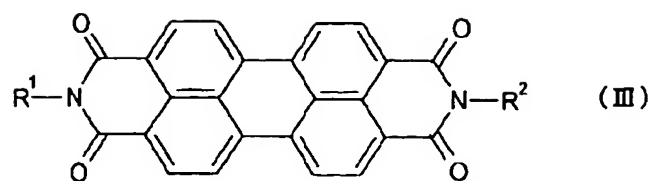
【0037】

【化17】





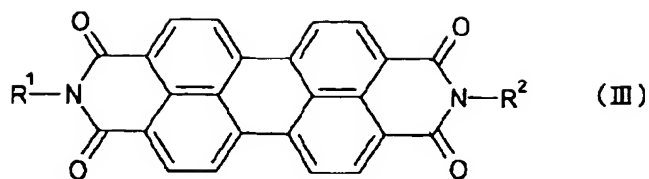
化合物No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
Ⅲ-1	—CH <sub>3</sub>	—CH <sub>3</sub>
Ⅲ-2	—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Ⅲ-3	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
Ⅲ-4	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
Ⅲ-5	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>
Ⅲ-6	—CH <sub>2</sub> — 	—CH <sub>2</sub> — 
Ⅲ-7	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> — 	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> — 
Ⅲ-8	— 	— 
Ⅲ-9	—  —OMe	—  —OMe



化合物No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
Ⅲ-10		
Ⅲ-11		
Ⅲ-12		
Ⅲ-13		

【0039】

【化19】



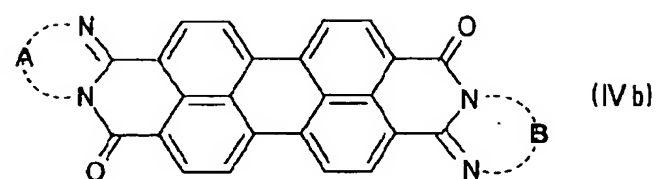
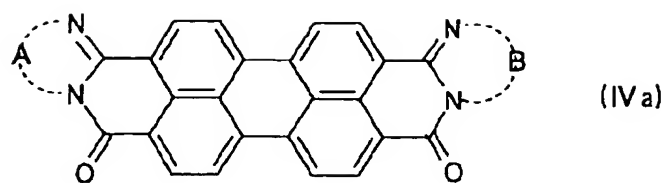
化合物No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
Ⅲ-14		
Ⅲ-15		
Ⅲ-16		
Ⅲ-17		
Ⅲ-18		
Ⅲ-19		

【0040】前記一般式(IVa)及び前記一般式(IVb)のいずれかで表されるペリレン系色素の具体例としては、下記化合物(IVa-1～IVa-10及びIVb-1～IVb

-10)が好適に挙げられる。

【0041】

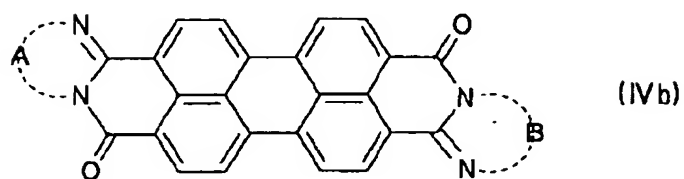
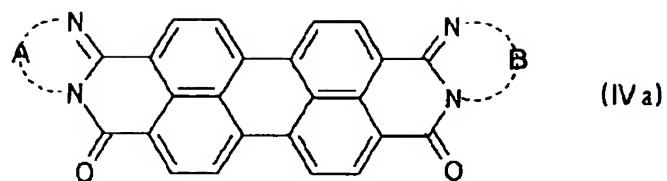
【化20】



化合物No.	A	B
IVa-1 IVb-1		
IVa-2 IVb-2		
IVa-3 IVb-3		
IVa-4 IVb-4		
IVa-5 IVb-5		

【0042】

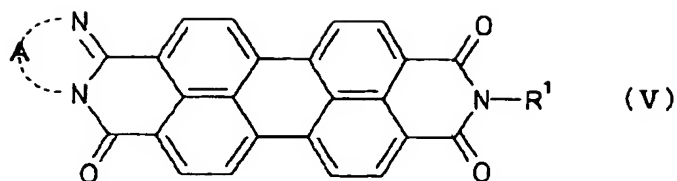
【化21】



化合物No.	A	B
IVa-6 IVb-6		
IVa-7 IVb-7		
IVa-8 IVb-8		
IVa-9 IVb-9		
IVa-10 IVb-10		

【0043】前記一般式(V)で表されるペリレン系色素の具体例としては、下記化合物(V-1~V-5)が好適に挙げられる。

【0044】  
【化22】



化合物No.	A	R <sup>1</sup>
V-1		-CH <sub>3</sub>
V-2		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
V-3		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
V-4		-
V-5		-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

#### 【0045】—光電変換層—

前記光電変換層は、前記溶媒難溶性色素により形成される。前記溶媒難溶性色素は、化学的安定性、耐久性に優れ、前記半導体の表面での保持性に優れており、長期間にわたり安定かつ高効率に分光増感することができるので、該溶媒難溶性色素を光電変換層として有する本発明の光半導体電極は、高効率、高耐久性等に優れる。本発明の光半導体電極は、広い分野で好適に使用することができ、特に以下の本発明の光電変換装置及び光電変換方法に好適に使用することができる。

【0046】（光電変換装置）本発明の光電変換装置は、電解質に接触させた一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段を有していてもよい。

【0047】前記一対の電極における一方は、前記本発明の光半導体電極であり、他方は対向電極である。前記

対向電極としては、酸化及び還元に対し、安定なものであれば特に制限はなく、目的に応じて公知のものから適宜選択することができ、例えば、白金、金、黒鉛等の板材、ITOガラス、ネサガラス等の透明電極、などが挙げられる。

【0048】前記接続手段としては、前記一対の電極を通電可能に接続し得る機能を有する限り特に制限はなく、公知のリード線、あるいは各種金属、炭素、金属酸化物等の導電性材料からなる線材、板材、印刷膜又は蒸着膜、などが挙げられる。該接続手段は、前記一対の電極に通電可能に接続される。

【0049】前記電解質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、塩化カリウム、塩化リチウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム等の塩類、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ類、硫酸、塩酸等の酸類、これらの混合物、あるいはこれらの水溶液、あるいはこれらのアルコール、プロ

ピレンカーボネート等の非水溶媒溶液、などが挙げられる。本発明においては、光電流特性の安定化を図る等の目的で、前記電解質に、更にヨウ化カリウム、ヨウ素、p-ベンゾキノン等の、可逆的に酸化還元反応を生ずるレドックス剤を添加してもよい。本発明の光電変換装置は、以下の本発明の光電変換方法に好適に使用することができる。

【0050】（光電変換方法）本発明の光電変換方法においては、互いに通電可能に接続された前記一對の電極を前記電解質に接触させ、該一對の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる

【0051】前記一對の電極において、光が照射される電極は、前記本発明の光半導体電極であり、他方は前記対向電極である。

【0052】—光電変換反応—

本発明の光電変換装置及び光電変換方法においては、以下のようにして光電変換反応が生じる。即ち、まず、前記光半導体電極と前記対向電極とを前記電解質（溶液）中に浸漬する。次に、前記光半導体電極に、前記溶媒難溶性色素の、該溶媒難溶性色素が前記一般式（III）、前記一般式（IVa）、前記一般式（IVb）及び前記一般式（V）のいずれかで表されるペリレン系色素から選択される少なくとも1種である場合には該少なくとも1種の、吸収波長域の単色光若しくはそのいずれかの帯域を包含する白色光又は多色光を照射すると、これらの光エネルギーが電気エネルギーに変換される。

【0053】本発明の半導体電極並びに該半導体電極を用いた光電変換装置及び光電変換方法によれば、特に照射する光として300～700nmの紫外光乃至可視光を照射した場合に、良好な光電変換効率を得られ、また、酸化チタン等の半導体単独では利用できない可視光の波長域まで有効に利用することができ、太陽光などの光のエネルギーを効率良く電気エネルギーに変換することができる。

【0054】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0055】（実施例1）

—半導体—

オルトチタン酸テトライソプロピル25mlを、純水150mlと濃硝酸1.54g（比重：1.38）との混合溶液中に、激しく攪拌しながら徐々に添加した。さらに攪拌を続けながら80℃に升温し、同温度で8時間攪拌を続け、乳白色の安定な酸化チタンコロイド溶液を調製した。この酸化チタンコロイド溶液を30mmHgの減圧下30℃で40mlまで濃縮した。前記酸化チタンコロイド溶液を、ITOの層が被覆されたガラス基板（以下「ITOガラス基板」と称する）上にスピコート法でコーティングし、500℃で1時間焼成した。この操

作を3回繰り返し、厚みが約1.0μmの酸化チタン層をITOガラス基板上に形成した。得られた酸化チタン膜の結晶構造をX線回折法により確認したところ、アナタース型とルチル型との混合物であった。前記酸化チタン層を担持したITOガラス基板を、前記半導体として用いた。

【0056】—溶媒可溶性前駆体の吸着—

前記溶媒可溶性前駆体としての3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸無水物1gを水100ml中に分散し、水酸化ナトリウム1gを加えて80～90℃で1時間攪拌し、暗赤色の溶液を得た。この溶液に酢酸約1mlを添加してpHを6～7に調整した後、前記ITOガラス基板を50～60℃で1時間浸漬した後、約0.1Mの希塩酸中に浸漬し、水、次いでメタノールで洗浄した後、約50℃で減圧乾燥させた。

【0057】—溶媒難溶性色素の形成—

乾燥後、前記1級アミンであるβ-フェネチルアミン（前記例示化合物VI-7）0.5ml及び酢酸1mlを溶解した1-クロロナフタレン100ml中に、前記半導体を浸漬し、窒素気流下、約150℃で4時間反応させた。反応終了後、該半導体をアセトン、次いでメタノールで洗浄し、約50℃で1時間減圧乾燥させた。

【0058】前記半導体の表面に形成された光電変換層の紫外可視吸収スペクトルを測定（図3）したところ、該光電変換層は、前記溶媒難溶性色素であるペリレン系色素（前記例示化合物III-7）による吸着膜であることが確認された。以上により、前記半導体の表面に、前記ペリレン系色素（前記例示化合物III-7）による光電変換層が吸着形成されてなる光半導体電極を作製した。

【0059】次に、ガラス基板に被覆されたITOの層部分にリード線を接続した。なお、前記リード線の接続部は、エポキシ樹脂で被覆し固着した。以上により光半導体電極を作製した。

【0060】図1は、作製した光半導体電極を説明するための概略説明図である。光半導体電極1は、ガラス基材2上に、ITOの層3、酸化チタン層4、及び前記ペリレン系色素（前記例示化合物III-7）による光電変換層5を、この順に有してなる。なお、ITOの層3とリード線7との接続部は、固着剤6としてのエポキシ樹脂で被覆され、固着されており、該接続部においては、リード線7はガラス管8中に収容されている。

【0061】図2は、前記光半導体電極を備えた光電変換装置を用いての光電変換方法を説明するための概略説明図である。ここでは、作製した光半導体電極1、対向電極9として白金電極、及び、参照電極10として飽和カロメル電極、が透明ガラスセル13中、電解質溶液11中に浸漬されている。電解質溶液11は、0.1M-硫酸ナトリウム/0.02M-ヨウ化カリウム水溶液である。各々の電極は、接続手段としてリード線7を介してポテンシヨス

タット12に接続され、通電可能になっている。

【0062】この光電変換装置において、光半導体電極1の電位が参照電極10に対して0Vになるように保持して、白色光(500Wのキセノンランプ、照度4000lux)を光半導体電極の裏側より照射し、この時の光電流の値をポテンシオスタットにより測定した。その測定結果を表1に示した。

【0063】(実施例2)実施例1において、「一溶媒可溶性前駆体の吸着」及び「一溶媒難溶性色素の形成」を以下の通りに行った外は、実施例1と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表1に示した。

【0064】一溶媒可溶性前駆体の吸着—  
前記半導体を、前記溶媒可溶性前駆体としてのN—(4—カルボキシエチル)—3, 4, 9, 10—ペリレンテトラカルボン酸—3, 4—イミド(前記例示化合物I—3) 0.5gを1%炭酸ナトリウム水溶液100mlに溶解した溶液に分散し、約50℃で1時間浸漬させた後、約0.1Mの希塩酸中に浸漬し、水、次いでメタノールで洗浄した後、約50℃で減圧乾燥させた。

【0065】一溶媒難溶性色素の形成—  
乾燥後、前記1級ジアミンであるo—フェニレンジアミン(前記例示化合物V1—20) 1gを溶解した1—クロロナフタレン100ml中に、前記ITO基板を浸漬し、窒素気流下、約200℃で4時間反応させた。反応終了後、該ITO基板をアセトン、次いでメタノールで洗浄し、自然乾燥させた。

【0066】前記半導体の表面に形成された光電変換層の紫外可視吸収スペクトルを測定(図4)したところ、該光電変換層は、前記溶媒難溶性色素であるペリレン系

色素(前記例示化合物V—5)による吸着膜であることが確認された。以上により、前記半導体の表面に、前記ペリレン系色素(前記例示化合物V—5)による光電変換層が吸着形成されてなる光半導体電極を作製した。

【0067】(比較例1)実施例1において、「一溶媒可溶性前駆体の吸着」及び「一溶媒難溶性色素の形成」を行わなかった外は、実施例1と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表1に示した。

【0068】(比較例2)実施例1において、「一溶媒可溶性前駆体の吸着」及び「一溶媒難溶性色素の形成」を行わず、前記半導体を、2, 4, 5, 7—テトラヨードフルオレセイン・ニナトリウム塩50mgをエタノール溶液50mlに溶解した溶液に70~80℃で1時間浸漬した後、メタノール、水、次いでアセトン及びメタノールで洗浄し、自然乾燥させた外は、実施例1と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表1に示した。

【0069】(比較例3)実施例1において、「一溶媒可溶性前駆体の吸着」及び「一溶媒難溶性色素の形成」を行わず、前記半導体を、ペリレン系色素(前記例示化合物III—7) 50mgを1—メチル—2—ピロリドン50ml中に分散した液中に180~190℃で1時間浸漬した後、アセトンで洗浄し、乾燥させた外は、実施例1と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表1に示した。

【0070】

【表1】

	初期		白色光連続照射(1h)後	
	白色光	550nm	白色光	550nm
実施例1	18.2 $\mu$ A	3.1 $\mu$ A	16.4 $\mu$ A	2.7 $\mu$ A
実施例2	15.0 $\mu$ A	2.3 $\mu$ A	13.4 $\mu$ A	2.1 $\mu$ A
比較例1	4.2 $\mu$ A	0.0 $\mu$ A	3.9 $\mu$ A	0.0 $\mu$ A
比較例2	13.8 $\mu$ A	1.7 $\mu$ A	4.7 $\mu$ A	0.1 $\mu$ A
比較例3	3.4 $\mu$ A	0.3 $\mu$ A	3.1 $\mu$ A	0.2 $\mu$ A

【0071】

【発明の効果】本発明によると、太陽光を効率的に利用可能で、光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、安価にかつ容易に製造し得る光半導体電極、並びに、該光半導体電極を用い、光電変換効率に優れる光電変換装置及び光電変換方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の光半導体電極の概略説明図

である。

【図2】 図2は、図1の光半導体電極を備えた光電変換装置を用いての光電変換方法を説明するための概略説明図である。

【図3】 図3は、実施例1の光半導体電極の紫外可視吸収スペクトルである。

【図4】 図4は、実施例2の光半導体電極の紫外可視吸収スペクトルである。

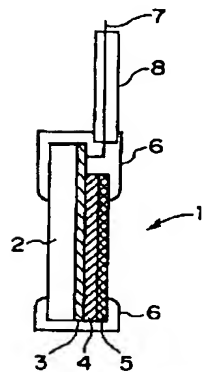


## 【符号の説明】

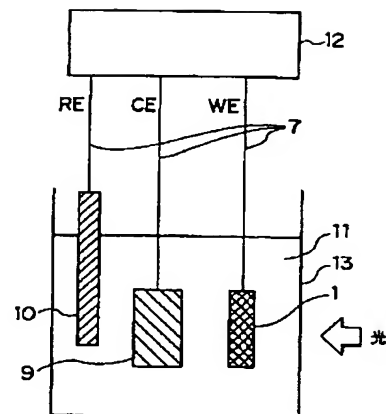
- 1 光半導体電極
- 2 ガラス基板
- 3 ITOの層
- 4 酸化チタン層
- 5 光電変換層
- 6 固着剤

- 7 リード線
- 8 ガラス管
- 9 対向電極
- 10 参照電極
- 11 電解質溶液
- 12 ポテンシostat
- 13 透明ガラスセル

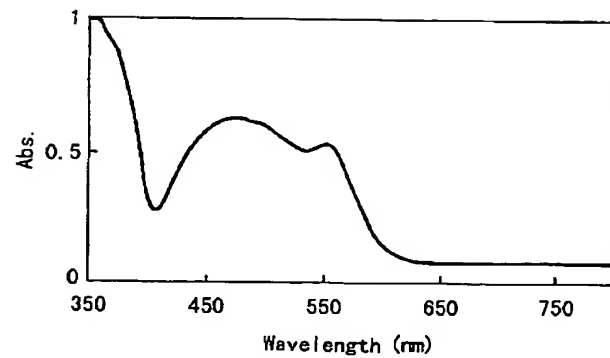
【図1】



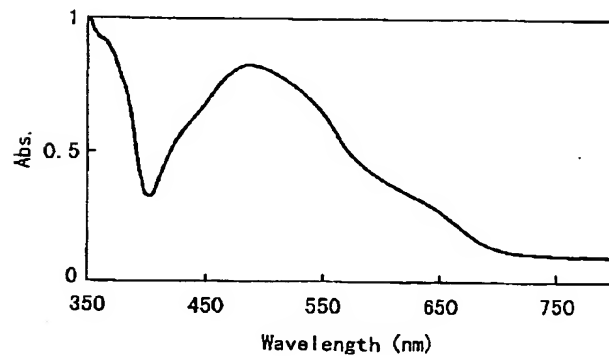
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 佐藤 克洋  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 小野 好之  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14  
5H032 AA06 AS09 EE16 HH00